



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	無電解めっきとレーザー照射による有機樹脂板上へのCuマイクロパターン形成
Author(s)	菊地, 竜也; 和智, 悠太; 坂入, 正敏 他
Citation	表面技術, 59(8), 555-561
Issue Date	2008-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36647
Type	journal article
File Information	kikuchi2.pdf



【論文題目】

無電解めっきとレーザー照射による有機樹脂板上への Cu マイクロパターン形成

(Fabrication of Cu Micro-pattern on Organic Resin Board by Electroless Plating and Laser Irradiation)

【著者名】

菊地 竜也^{*}、和智 悠太^{*}、坂入 正敏^{*}、高橋 英明^{**}、
飯野 潔^{***}、片山 直樹^{***}

(Tatsuya KIKUCHI^{*}, Yuta WACHI^{*}, Masatoshi SAKAIRI^{*},
Hideaki TAKAHASHI^{**}, Kiyoshi IINO^{***}, and Naoki
KATAYAMA^{***})

【研究機関名】

※北海道大学大学院工学研究科 〒060-8628 北海道札幌市
北区北 13 条西 8 丁目

(Graduate School of Eng., Hokkaido Univ., N13W8, Kita-ku,
Sapporo, Hokkaido, 060-8628)

※※旭川工業高等専門学校 〒071-8142 北海道旭川市春光
台 2 条 2 丁目

(Asahikawa National College of Technology, Shunkohdai2-2,
Asahikawa, Hokkaido, 071-8142)

※※※北海道立工業試験場 〒060-0819 北海道札幌市北区

北 19 条西 11 丁目

(Hokkaido Industrial Research Inst., N19W11, Kita-ku,
Sapporo, Hokkaido, 060-0819)

Abstract

Printed circuit board with a Cu fine pattern was fabricated by electroless plating and laser irradiation. A glass fiber-reinforced epoxy resin plate was immersed in a Pd^{2+} containing solution, and then Cu metal layer was deposited on the epoxy resin by Cu electroless plating. After Cu plating, the Cu deposited specimen was irradiated with a pulsed Nd-YAG laser in air or doubly distilled water through an iris diaphragm and a convex lens to remove the Cu layer locally. The width of the Cu removed area increased with increasing laser power and with decreasing scanning rate of the laser beam. In the case of laser irradiation in doubly distilled water, the Cu layer around the laser irradiated-area was rolled up to form less precise patterns. Fine Cu-pattern coils with 60 μm width and 20 μm intervals were fabricated on the epoxy resin by laser irradiation in air.

キーワード

Electroless Plating, Laser Irradiation, Micromachining,
Printed Circuit Board

1. 緒言

近年、パソコンやデジタル家電に代表される電子機器の高性能化、小型化および軽量化に伴い、それらに用いられるプリント配線板における導体および導体間のさらなる微細化が求められている。最近では、配線幅／配線間隔が $10\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ のファインパターン形成も視野に入っている^{1), 2)}。通常、プリント配線板は有機樹脂板に貼付けた銅箔を局部エッチングすることにより作製されているが、局部エッチング工程における銅箔のオーバーエッチングにより、配線幅を微細化することが難しくなっている³⁾。このような観点から、レーザーと電気化学的な手法を組み合わせた微細配線形成技術の研究・開発が活発に行われている。

レーザーと電気化学的手法を用いて有機樹脂板上に Cu 配線を形成するための方法として代表的なものは、めっき水溶液中でレーザー照射を行うことによるレーザー加速めっきである^{4), 5)}。しかし、この方法により形成される Cu 析出層の厚さは一般的に薄く、長時間レーザー照射を行い続ける必要がある。Cu 配線を形成するためのもう 1 つのアプローチとしては、有機樹脂板上に Cu めっきを行ったのち、レーザーアブレーションにより Cu を局部的に除去する方法が考えられ

る。この方法の場合には、厚い Cu 析出層を形成したのち、高出力のレーザーを用いることにより Cu を深く掘り込むことが可能であるので、厚い Cu 微細配線を形成することが可能である。しかし、レーザーアブレーションにより瞬間的に蒸発する Cu が、レーザー照射部周囲に飛散して付着する可能性がある（デブリ）⁶⁾。一方、著者らは、レーザーアブレーションを用いた加工において、試料を水溶液中に保持してレーザー照射を行うと、レーザー照射部から飛散した微粒子が水溶液中でただちに凝固し、照射部周囲にデブリが付着しないことを見出している⁷⁾。したがって、Cu めっきを施した有機樹脂板を蒸留水中に浸漬してレーザー照射を行うことにより、デブリ付着の無い微細 Cu 配線を形成できる可能性がある。

本研究においては、エポキシ樹脂板に無電解 Cu めっきを行ったのち、試料を空気中および蒸留水中に保持してレーザー照射を行うことにより、Cu 析出層の破壊挙動を検討するとともに、上述の連続プロセスにより微細 Cu 配線を有する模擬プリント配線板の作製を試みた。

2. 実験方法

2. 1 試料の前処理および無電解 Cu めっき

試料には、プリント配線板に用いる銅貼積層板（FR-4、ガラス繊維強化エポキシ樹脂層と Cu 層から成り、それぞれの厚さは $200\text{ }\mu\text{m}$ および $18\text{ }\mu\text{m}$ である）の Cu 層を化学的に溶解したエポキシ樹脂板（算術平均粗さ $Ra = 0.94\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。エポキシ樹脂板を $30 \times 20\text{ mm}^2$ の大きさに切り出したのち、 $99.5\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中で 10 min 超音波洗浄を行った。その後、シリコーン樹脂を塗布して試料の露出面積を $20 \times 20\text{ mm}^2$ としたのち、表 1 に示した $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ 混合溶液（以下 Pd^{2+} 水溶液と呼ぶ、容量 20 cm^3 ）に 10 min 浸漬した。試料を Pd^{2+} 水溶液から引き上げ、水洗および乾燥したのち、表 2 に示した無電解 Cu めっき溶液（容量 20 cm^3 ）に浸漬することにより、エポキシ樹脂上に Cu を析出させた。無電解めっき前後における試料の質量をマイクロ天秤（LIBROR AEM-5200、SHIMADZU）により測定するとともに、試料の表面および断面を走査型電子顕微鏡（SEM: TM-1000 Miniscope、HITACHI）により観察した。

2. 2 レーザー照射による Cu 微細配線の形成

図 1 はレーザー照射装置の模式図を示している。無電解 Cu めっき試料を a) 空気中および b) 2 回蒸留水中に保持したのち、パルス Nd-YAG レーザー (GCR-130-10、Spectra-Physics、波長 532 nm、周波数 10 Hz、パルス幅 8 ns、ビーム直径 9 mm、ビーズ広がり角 $< 0.5 \text{ mrad.}$) を直線状に照射した (ライン照射)。用いたレーザービームのエネルギーはガウス分布に近い形状を有するが、ビーム中心部のエネルギー密度はガウス分布で予想される値よりもやや小さい。なお、蒸留水中のレーザー照射においては、試料を蒸留水が満たされた石英光学窓付きのセル中に保持した。試料およびセルを三次元 XYZ ステージ (PS-20、中央精機) 上にセットしたのち、コンピューター接続されたステージコントローラー (CPC-2DN、中央精機) を用いてステップ駆動することにより、三次元ステージ上の試料を移動させた。レーザーの直径を絞りにより 1.5 mm としたのち、焦点距離 $f = 60 \text{ mm}$ の平凸レンズ (SLQ-30-60P、シグマ光機) を用いてレーザーを集光した。レーザー照射においては、レンズと試料との間の距離 (L) を空気中の場合には $L = 60.0 \text{ mm}$ 、蒸留水中の場合には $L = 67.0 \text{ mm}$ とすることにより、試料をレンズの焦点位置に保持した。レーザーパワー $P = 1.0 - 9.0 \text{ mW}$ 、レーザー照射速度 $v = 10 - 50 \mu\text{m s}^{-1}$ (レーザーステップ間隔 $10 - 20 \mu\text{m}$) の条件で試料にレーザーを

ライン照射したさいの、試料の表面および断面を SEM により観察し、Cu 除去部の幅 (w) と P および v との関係を調べた。

上述の無電解 Cu めっきを施した試料に、渦巻き状のレーザー照射を行うことにより、微細 Cu 配線を有する模擬プリント配線板を試作した。

3. 実験結果および考察

3. 1 エポキシ樹脂板における無電解 Cu めっき層の析出挙動

図 2 a) は、ガラス繊維強化エポキシ樹脂板の表面および断面 SEM 写真を示している。樹脂表面には直径数 μm 程度の無数の孔を持つ凹凸構造が観察され、断面写真よりその凹凸構造は約 $5\ \mu\text{m}$ 程度の深さを有していることがわかる。図 2 b) は、上述のエポキシ樹脂板を表 1 に示した Pd^{2+} 水溶液 ($T_{\text{pd}} = 328\ \text{K}$) に $t_{\text{pd}} = 10\ \text{min}$ 浸漬したのち、表 2 に示した無電解 Cu めっき溶液 ($T_{\text{Cu}} = 363\ \text{K}$) に $t_{\text{pd}} = 180\ \text{min}$ 浸漬することにより Cu めっきした試料の表面および断面写真を示している。表面写真より、エポキシ樹脂板は直径数 μm 程度の微細な粒子からなる Cu 層に覆われているのが観察される。断面写真においては、下の灰色の部分がエポキシ樹脂板、中央の白い部分が Cu 析出層、上の黒い部分が試料埋め込み用樹脂に対応しており、Cu はエポキシ樹脂板の凹凸形状に沿ってほぼ均一に析出し、その厚さは $7\sim 10\ \mu\text{m}$ であることがわかる。Cu はエポキシ樹脂板の凹凸構造の細孔底部にも析出している様子が観察され、Cu 析出層とエポキシ樹脂板とのアンカー効果による良好な密着性が期待できる。簡易的なスコッチテープ

剥離試験を行ったところ、Cu析出層の剥離は観察されなかった。

図3は、エポキシ樹脂板を Pd^{2+} 水溶液 ($T_{\text{pd}} = 328 \sim 343 \text{ K}$) に 10min 浸漬したのち、無電解 Cu めっき溶液 ($T_{\text{Cu}} = 343 \sim 363 \text{ K}$) に $t_{\text{Cu}} = 180 \text{ min}$ まで浸漬したさいの、試料の質量変化 (ΔW) および ΔW から算出した Cu 析出層の理論的な厚さ (d) と t_{Cu} との関係を示したものである。ここで、 d は以下の式

$$d = \Delta W / \rho \quad (1)$$

により求められ、 ρ は Cu の密度 (8960 kg/m^3 , 293 K) を用いている。a) $T_{\text{pd}} = 328 \text{ K}$ / $T_{\text{Cu}} = 343 \text{ K}$ の試料においては、 ΔW は t_{Cu} とともに若干増加するものの、その速度は極めて遅く、180 min 浸漬後の ΔW は 1.21 g m^{-2} である。試料表面および断面の SEM イメージより、直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の Cu 粒子が局部的に析出しているものの、その析出形態は極めて不均一であり、析出していない部分も多く観察された。 T_{Cu} の増大とともに、 ΔW の増加速度が大きくなるが、c) $T_{\text{Cu}} = 363 \text{ K}$ においては、 $t_{\text{Cu}} = 120 \text{ min}$ 以降では ΔW がほとんど変化しないことがわかる。d) Pd^{2+} 水溶液の温度を $T_{\text{pd}} = 343 \text{ K}$ とした場合には、初期における ΔW の増加速度がさらに増大するとともに、 ΔW が定常値に達する時間が短くなることが明らかであ

る。b) ～ d) の試料の断面観察より、 $t_{\text{Cu}} = 180 \text{ min}$ の無電解めっきを行うと、エポキシ樹脂表面が Cu により完全に覆われることがわかった。

エポキシ樹脂板を Pd^{2+} 水溶液に浸漬すると、試料表面に $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ が化学吸着するものと考えられる⁸⁾。この試料を無電解 Cu めっき溶液に浸漬すると、試料表面の Pd^{2+} が H_2PO_2^- により還元され、Pd が析出する^{9)、10)}。

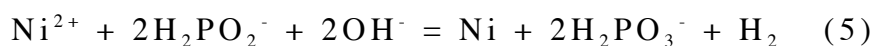
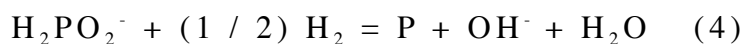


Pd 触媒核が析出したのち、Pd 粒子表面において以下の反応が進行し、試料表面に Cu 析出層が形成される¹¹⁾。



図 3 c) および d) の試料において、 T_{pd} が高いほど ΔW の増加速度が大きいことがわかるが、これは試料表面に吸着する $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の量が T_{pd} とともに増大するためと考えられる。また、いずれの試料においても、 $t_{\text{Cu}} = 120 \text{ min}$ の無電解めっきによって $\Delta W = 50 \text{ g m}^{-2}$ の定常値を示すが、これは無電解 Cu めっき溶液中に含まれる Cu^{2+} が全て還元析出したさいの質量変化 (47.7 g m^{-2}) にほぼ等しく、 $t_{\text{Cu}} = 120 \text{ min}$ の無電解めっきにより、めっき溶液 (20 cm^3) 中の Cu^{2+} のほぼ全量が析出したと考えられる。なお、この時点でめっき溶液の色は、濃青色からほぼ無色透明に変化した。定常値が溶液中の Cu^{2+}

量より若干大きいのは、無電解めっきのさい、以下の反応により生成する P および Ni が、めっき層中に取り込まれるためと考えられる。



なお、前報において¹¹⁾、本研究と同様の条件でアルミニウム上に局部無電解 Cu めっきを行ったさいの P および Ni の含有量は、それぞれ 0.3 および 3.5 atm% であった。本研究においても同様の量が含有していると仮定すると、析出量は 49.3 g m⁻² と計算され、実験結果とよく一致する。めっき層中には、錯化剤として含まれるクエン酸も極微量含まれると予想されるが、その量については、検討しなかった。

図 3 の右縦軸に示すように、Cu めっき層が Cu バルク金属と同じ密度を有すると仮定して求めた $t_{\text{Cu}} = 120 \text{ min}$ 以降のめっき層厚さは約 5.5 μm であり、SEM イメージ（図 2b）から得られる値より、若干小さい。これは、銅めっき層が直径数 μm の微粒子からなっており、微粒子間の微小空間の存在によってめっき層のみかけの密度が小さいためと考えられる。このようなめっき層の構造は、配線の電気伝導に悪影響を与える可能性があるが、本研究においては、検討しなかった。

3. 2 レーザー照射による Cu 析出層の破壊挙動

図 4 は、エポキシ樹脂板に図 3 d) の条件で $t_{Cu} = 120 \text{ min}$ の無電解 Cu めっきを行ったのち、試料を空气中に保持してレーザーをライン照射したさいの、表面 SEM 写真を示している。なお、ライン照射におけるレーザーのステップ間隔は $20 \mu\text{m}$ である。a) $P = 1.0 \text{ mW}$ においては、平均 $23 \mu\text{m}$ の幅で Cu 層が連続的に蒸発・除去され、Cu 除去部には素地のエポキシ樹脂が観察される。また、Cu 除去部周囲には、レーザー照射により瞬間的に熔融・凝固したと考えられる Cu 熱影響部が、およそ $10 \mu\text{m}$ の幅で形成されていることがわかる。Cu 除去部の幅が周期的に変化している様子が観察されるが、これは、レーザービームの形状が円形であり、これをステップ状に走査したためである。蒸発・除去された Cu は、レーザー照射により瞬間的に熔融・蒸発して飛散し、その一部はレーザー照射部周辺に堆積しているものと考えられるが¹²⁾、無電解 Cu めっき層の凹凸が大きいためにそれを確認することは困難であった。図 4 b) は $P = 5.0 \text{ mW}$ の条件でレーザーをライン照射したものであり、a) の場合に比べて Cu 除去部の幅が大きくなるとともに、周期的な幅の変化が不明瞭になっていることが明らかである。Cu 除去部には、エポキシ樹脂が観察されないことから、高いレーザーパワーによって Cu と

ともに素地基板が深く除去されていると考えられる。

図 5 a) は上述の無電解 Cu めっきを行った試料にレーザーをライン照射したさいの、レーザー走査速度 (v) と Cu 除去部の幅 (w) との関係を示したものである。いずれの P においても、 w は v の増大とともに若干減少する傾向がある。 $P = 1.0 \text{ mW}$ 、 $v = 50 \mu\text{m s}^{-1}$ の条件においては、 w が $15 \mu\text{m}$ 以下の微細 Cu 除去ラインを形成できていることがわかる。図 5 b) は、 v をパラメーターにして P と w との関係をプロットしたもので、いずれの v においても P が小さい場合には、 w は P とともに直線的に増加するが、 $P = 7 \text{ mW}$ を超えると w の増加率が小さくなることがわかる。

エネルギーがガウス分布を有するレーザービームをレンズにより集光すると、焦点位置におけるレーザーの直径 (D_f) は次式で表される¹³⁾。

$$D_f = 2\lambda / \pi \sin\{\tan^{-1}(D_0/2f)\} \quad (6)$$

ここで、 λ はレーザーの波長、 D_0 はレンズ集光前のレーザーの直径、 f はレンズの焦点距離である。本研究においては、 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 、 $D_0 = 1.5 \text{ mm}$ 、および $f = 60.0 \text{ mm}$ であり、それぞれを (6) 式に代入すると、 $D_f = 27.1 \mu\text{m}$ となる。この値と図 5 a) に示した w とを比べると、 w は $P = 1.0 \text{ mW}$ において D_f よりも小さいことがわかる。これは、レーザーのエネル

ギーがガウス分布を持つために、 P が小さい場合にはレーザー照射部の中心のみが蒸発・除去されたためである。 P の増大とともに、レーザー照射部周囲の Cu が蒸発・除去され、その幅は P とともに直線的に増大するとともに、 $P = 7.0 \text{ mW}$ 以上では熱影響部の増大が緩やかになると考えられる。図 4 b) において、 Cu 除去部の幅の周期的な変化が不明瞭なのは、上述の理由によって Cu 除去部の幅が P とともに増大するためである。なお、 Cu 除去部におけるエポキシ樹脂のダメージは、 $P = 1.0 \text{ mW}$ においては、いずれの v においても認められなかったが、 P の増大とともにエポキシ樹脂が溶融・蒸発し、溝が形成された。

図 6 は、無電解 Cu めっき試料を蒸留水中に保持したのち、図 4 と同じ条件でレーザーをライン照射したさいの表面 SEM 写真を示している。a) $P = 1.0 \text{ mW}$ においては、レーザー照射部の Cu が一部溶融・凝固したと思われる白い部分が観察されるものの、 Cu は除去されていないことがわかる。これは、レーザーが石英窓および蒸留水に吸収され、 Cu 表面に到達するエネルギーが若干少なくなったためである。b) $P = 5.0 \text{ mW}$ になると、レーザー照射部の Cu が蒸発・除去されるが、 Cu 除去部中心のエポキシ樹脂に溝が形成されるとともに、照射部周辺の Cu がエポキシ樹脂から剥離し、めくり上がっ

ている様子が観察される。Cu 除去部の幅は約 $150\ \mu\text{m}$ であり、空気中におけるレーザー照射（図 4 b）に比べてかなり太い。このようなレーザー照射部周辺の Cu の剥離は、 $P = 3\ \text{mW}$ 以上のいずれにおいても観察され、精緻な Cu 除去ラインを形成することは困難であった。

図 7 は、図 6 b) に示したレーザー照射試料の Cu 剥離部の断面を SEM により観察したものである。画像下の灰色の部分がエポキシ樹脂板、白い部分が Cu 析出層であり、 $50\ \mu\text{m}$ の幅で Cu 析出層がエポキシ樹脂板から剥離している様子が観察される。エポキシ樹脂板表面と Cu 剥離部底面の凹凸は完全に対応しており、レーザー照射における熱発生による樹脂および Cu の変形はほとんど見られない。無電解 Cu めっき試料を水溶液中に保持してレーザーを照射すると、レーザー照射部周囲の Cu 析出層が剥離する理由は、以下のように考えられる（図 8）。Cu 析出部にレーザーを照射すると、照射部の Cu およびエポキシ樹脂表面が瞬間的に溶融・蒸発して除去され、その部分に蒸留水が侵入する（図 8 a）。エポキシ樹脂、Cu および蒸留水を通してレーザー照射部周辺へ熱が伝搬し、エポキシ樹脂の最表面が瞬間的に溶融するため、Cu とエポキシ樹脂との密着力が減少して周辺部のめっき層／エポキシ樹脂界面に蒸留水が浸透する（図 8 b）。界面に達した蒸留水は、

蒸気となって爆発的な体積膨張を引き起こし、レーザー照射部周囲の Cu 析出層を押し上げるため、剥離が発生すると考えられる（図 8 c）。これに対して空気中でレーザー照射を行った場合には（図 4）、水の浸透と蒸発による体積膨張が生じないため、Cu が剥離しない。

著者らのこれまでの研究において⁷⁾、厚さ数～数 10 μm のアノード酸化皮膜に覆われたアルミニウム試料に、本研究と同じ条件で液中レーザー照射を行った場合には、図 6, 7 に示すようなレーザー照射周辺部における皮膜のめくれは観察されなかった。これは、素地アルミニウムの熱伝導率 ($240 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) が、エポキシ樹脂（約 $0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ）のそれに比べて格段に大きく、レーザー照射周辺部に熱が滞留しないためと考えられる。

3. 3 模擬プリント配線板の試作

図 9 は、 Pd^{2+} 水溶液浸漬、無電解 Cu めっき、および空気中におけるレーザー照射を行うことにより作製した模擬プリント配線板の表面 SEM 写真を示している。レーザー照射においては、 $P = 1.0 \text{ mW}$ 、 $v = 50 \mu\text{m s}^{-1}$ 、ステップ間隔 $10 \mu\text{m}$ の条件で、渦巻き状にレーザーを照射した。図中、黒い部分がレーザー照射部、すなわち Cu 除去部、灰色の部分が Cu 析出層

であり、 $60\ \mu\text{m}$ のライン幅および $20\ \mu\text{m}$ のギャップを有する Cu 微細配線が形成されていることがわかる。写真縦方向に伸びる Cu 微細ラインにおいて、Cu 析出層表面のコントラストが一部変化しているのが観察される。このような模様はレーザー照射前には観察されなかったことから、レーザー照射における Cu の蒸発・除去に伴って照射部から放出されたデブリが付着したものと考えられる。

図 10 は、図 9 に示した模擬配線板の a) 断面 SEM 写真および b) その拡大写真を示している。レーザー照射部の Cu は完全に蒸発・除去され、それぞれの Cu ラインが接触していないことが明らかである。また、レーザー照射部のエポキシ樹脂に大きなダメージは観察されないことがわかる。さらに、図 7 に示したようなレーザー照射部周囲の Cu の剥離は観察されない。レーザー照射部に観察されるエポキシ樹脂は、レーザー照射によってその最表面の一部が熔融・蒸発しているものと考えられるが、最適なレーザー照射条件を用いることにより、素地の加工や変形を極力抑えた Cu 微細パターンニングを施すことが可能である。レーザー照射のさいの光学系を種々改良し、a) 波長の短いレーザーを用いること、b) 集光前のビーム径を大きくすること、および c) 焦点距離の短いレンズを用いること ((4) 式) により、サブミクロンのラ

イン幅を有する極微細 Cu 配線も形成することができると考えられる。

今後は、微細パターンの電気抵抗を Cu めっき層の厚さと幅の関数として測定し、最適のめっきおよびレーザー照射条件を見いだすことが必要と思われる。また、蒸留水中におけるレーザー照射においても、基板と Cu とが剥離しない前処理法を検討することが重要である。

4 . 結 論

ガラス繊維強化エポキシ樹脂板に無電解 Cu めっきを施したのち、レーザー照射を用いて Cu 析出層を局部的に蒸発・除去することにより、微細 Cu 配線を有する模擬プリント配線板の作製を試みた結果、以下の結論を得た。

(1) Cu 析出試料を空气中に保持してレーザーを照射すると、レーザー照射部の Cu が局部的に蒸発して除去され、Cu 除去部の幅はレーザーパワーの増大および走査速度の減少とともに太くなる。レーザーパワーが 7 mW を超えると、Cu 除去部の幅はあまり変化しなくなる。

(2) 水溶液中において Cu 析出試料のレーザー照射を行うと、レーザー照射部周囲の Cu 層が剥離するため、精緻な Cu 除去ラインを形成することは困難である。

(3) 無電解 Cu めっきとレーザー照射の連続プロセスにより、ライン幅 60 μm 、ギャップ 20 μm の微細 Cu 配線を有する模擬プリント配線板を作製できる可能性が示唆された。

謝 辞

本研究は、北海道・重点領域特別研究および文部科学省・連携融合事業「協同型開発研究事業 ―地域 COE の形成―」からの研究費により行われたものである。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) A. Hinata ; J. Surface Finish. Soc. Jpn., 55, 919(2004)
- 2) S. Yoshihara ; J. Surface Finish. Soc. Jpn., 56, 565(2005)
- 3) H. Akaboshi ; Proc. Of the 106th Annual Conference of SFSJ, 284(2002)
- 4) X. C. Wang, H. Y. Zheng, and G. C. Lim ; Appl. Surf. Sci., 200, 165(2002)
- 5) L. M. Wee and L. Li ; Appl. Surf. Sci., 247, 285(2005)
- 6) I. Miyamoto ; J. JSPE, 65, 1560(1999)
- 7) T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Y. Abe, and N. Katayama ; J. Electrochem. Soc., 148, C740(2001)
- 8) H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, and H. Takahashi ; Electrochem. Commun., 9, 1596(2007)
- 9) M. Charbonnier, M. Alami, and M. Romand ; J. Appl. Phys., 28, 449(1998)
- 10) T. Khoperia, T. J. Tabatadze, and T. I. Zedgenidze ; Electrochim. Acta, 42, 3049(1997)
- 11) S. Z. Chu, M. Sakairi, and H. Takahashi ; J. Electrochem. Soc., 147, 1423(2000)
- 12) E. Ohmura ; J. JSPE, 65, 1543(1999)

13) 応用物理学会編；微小光学ハンドブック，p. 77 (1995)

表・図のキャプション

Table 1 Chemical composition of Pd^{2+} containing solution and operating conditions.

Table 2 Chemical composition of Cu electroless plating solution and operating conditions.

Fig. 1 Schematic models of laser irradiation setup: a) in air and b) doubly distilled water.

Fig. 2 SEM images of the surface and vertical section of the specimen a) before and b) after Cu electroless plating. The specimens were immersed in a Pd^{2+} containing solution at 328 K for 10 min, and then the Cu layer was deposited on the specimen by electroless plating at 363 K for 180 min.

Fig. 3 Changes in the mass of the specimen, ΔW , and calculated Cu-layer thickness, d , with time, t_{Cu} , during electroless plating in a Cu electroless plating solution at different temperatures T_{Cu} . Before electroless plating, specimens were immersed in a Pd^{2+} containing solution at 328 and 343 K.

Fig. 4 SEM images of the surface of the specimen after laser irradiation in air at a) $P = 1.0 \text{ mW}$ and b) 5.0 mW . The scanning speed of laser beam was fixed at $v = 10.0 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

Fig. 5 Effect of a) scanning speed, v , and b) laser power, P , on the width of Cu-removed area by laser irradiation in air.

Fig. 6 SEM images of the surface of the specimen after laser irradiation in doubly distilled water at a) $P = 1.0$ mW and b) 5.0 mW. The scanning speed of laser beam was fixed at $v = 10.0 \mu\text{m s}^{-1}$.

Fig. 7 SEM image of the vertical section of the laser irradiated-specimen in doubly distilled water.

Fig. 8 Schematic model of rolling-up of the Cu layer along the Cu-removed linear area formed by laser irradiation.

Fig. 9 SEM image of a Cu fine pattern coil fabricated by successive steps of Pd^{2+} containing solution immersion, Cu electroless plating, and laser irradiation. Gray parts represent Cu deposits and black parts are glass fiber-reinforced epoxy resin.

Fig. 10 SEM images of the vertical section of the Cu fine pattern coil at a) low and b) high magnifications.

Table 1 Chemical composition of Pd^{2+} containing solution and operating conditions.

$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$8.9 \times 10^{-4} \text{ kmol m}^{-3}$
CH_3COOH	1.7 kmol m^{-3}
Temperature, T_{Pd}	328, 343 K
Immersion time, t_{Pd}	10 min
pH	2.1

菊地竜也、和智悠太、坂入正敏、高橋英明、飯野潔、片山直樹

Table 2 Chemical composition of Cu electroless plating solution and operating conditions.

CuSO ₄	0.03 kmol m ⁻³
H ₃ BO ₃	0.25 kmol m ⁻³
NaH ₂ PO ₂	0.27 kmol m ⁻³
NiSO ₄	0.002 kmol m ⁻³
Sodium citrate	0.06 kmol m ⁻³
Temperature, T _{Cu}	343, 353, 363 K
Plating time, t _{Cu}	60, 120, 180 min
pH	9.2 (Adjusted with NaOH)

菊地竜也、和智悠太、坂入正敏、高橋英明、飯野潔、片山直樹

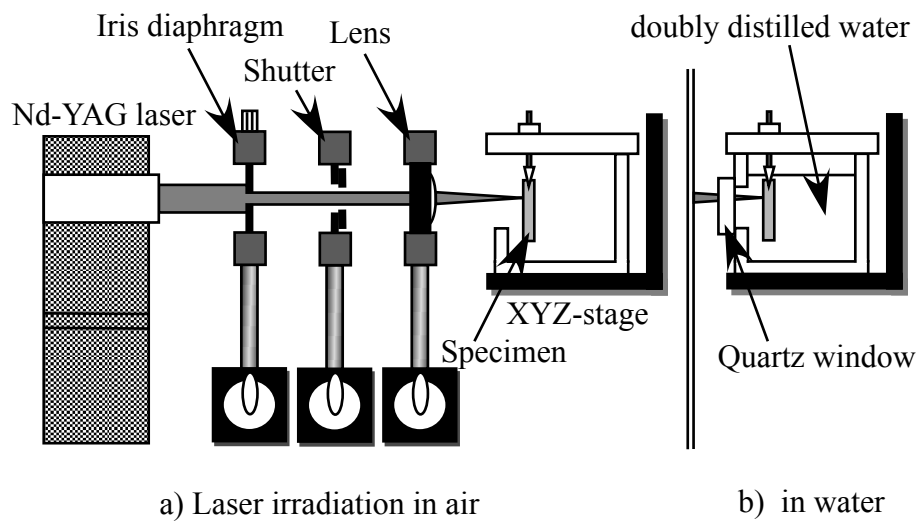
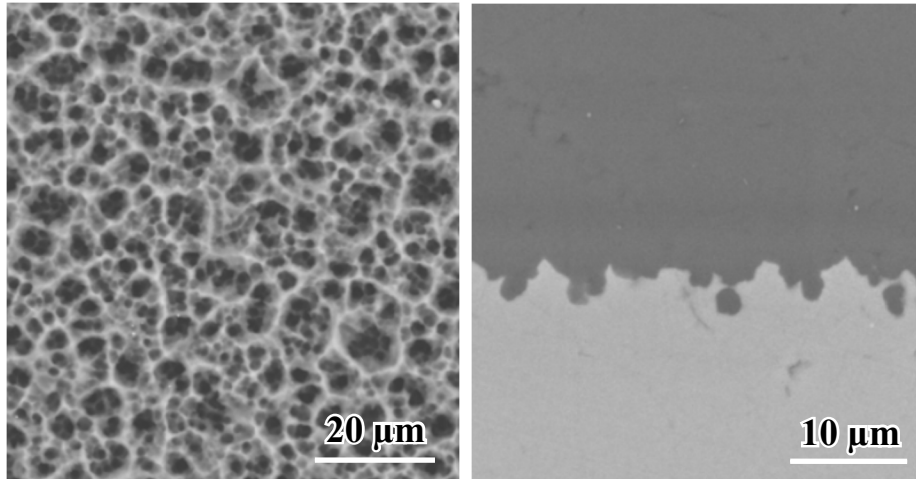


Fig. 1 Schematic models of laser irradiation setup: a) in air and b) doubly distilled water.

菊地竜也、和智悠太、坂入正敏、高橋英明、飯野潔、片山直樹

a) $t_{\text{Cu}} = 0 \text{ min}$



b) $t_{\text{Cu}} = 180 \text{ min}$

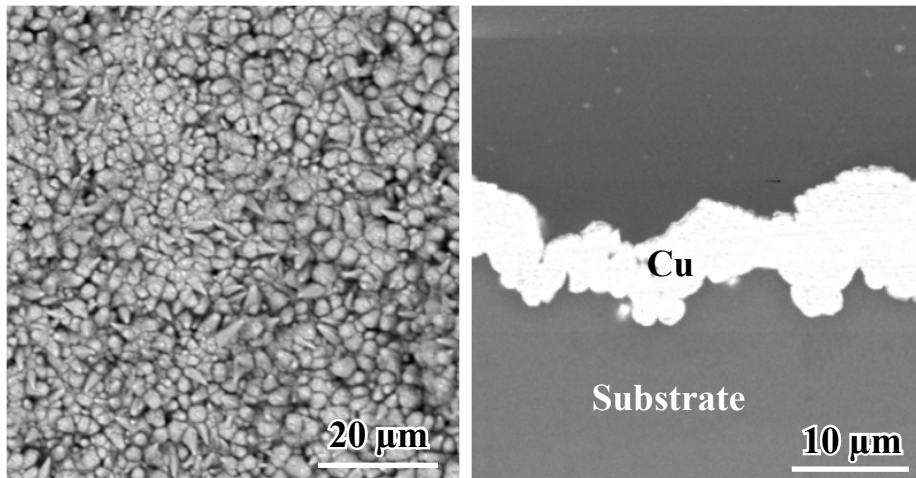


Fig. 2 SEM images of the surface and vertical section of the specimen a) before and b) after Cu electroless plating. The specimens were immersed in a Pd^{2+} containing solution at 328 K for 10 min, and then the Cu layer was deposited on the specimen by electroless plating at 363 K for 180 min.

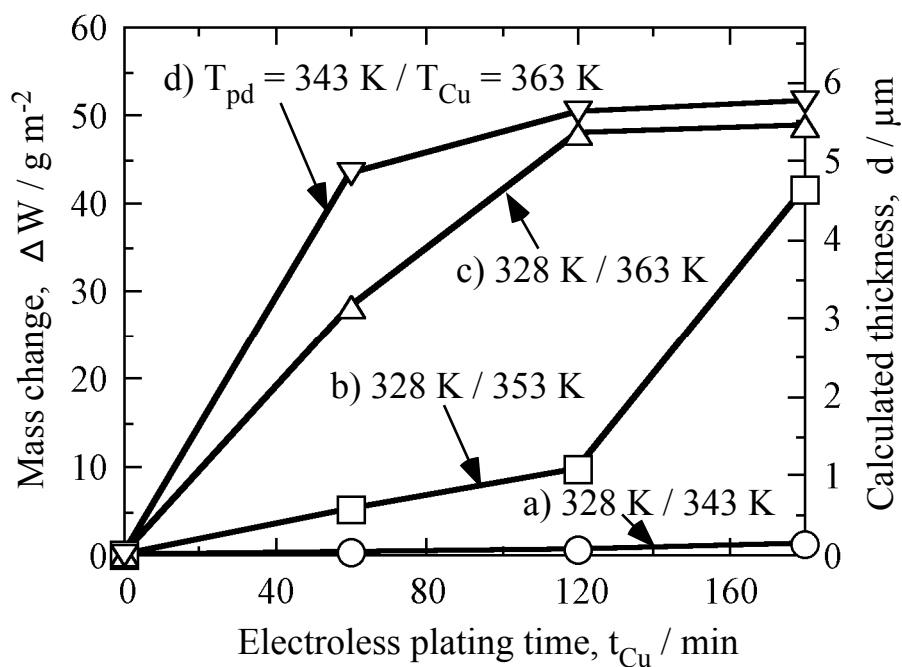
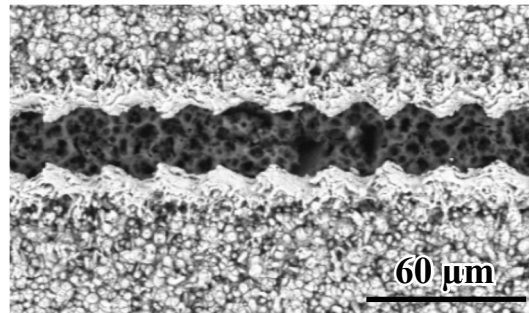
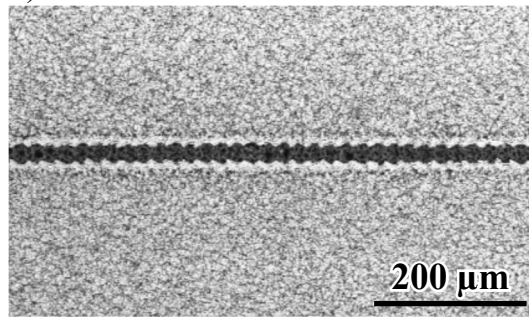


Fig. 3 Changes in the mass of the specimen, ΔW , and calculated Cu-layer thickness, d , with time, t_{Cu} , during electroless plating in a Cu electroless plating solution at different temperatures T_{Cu} . Before electroless plating, specimens were immersed in a Pd^{2+} containing solution at 328 and 343 K.

a) $P = 1.0 \text{ mW}$



b) $P = 5.0 \text{ mW}$

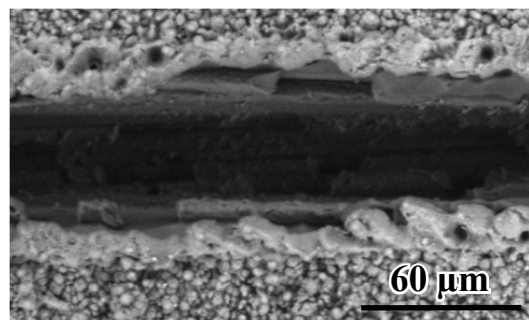
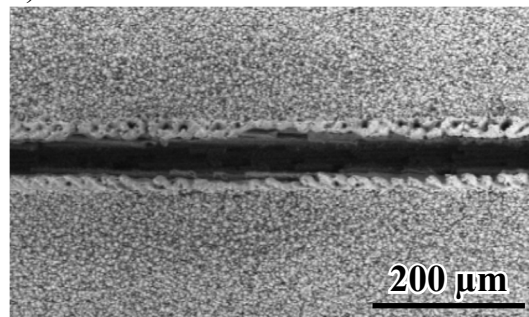


Fig. 4 SEM images of the surface of the specimen after laser irradiation in air at a) $P = 1.0 \text{ mW}$ and b) 5.0 mW . The scanning speed of laser beam was fixed at $v = 10.0 \text{ μm s}^{-1}$.

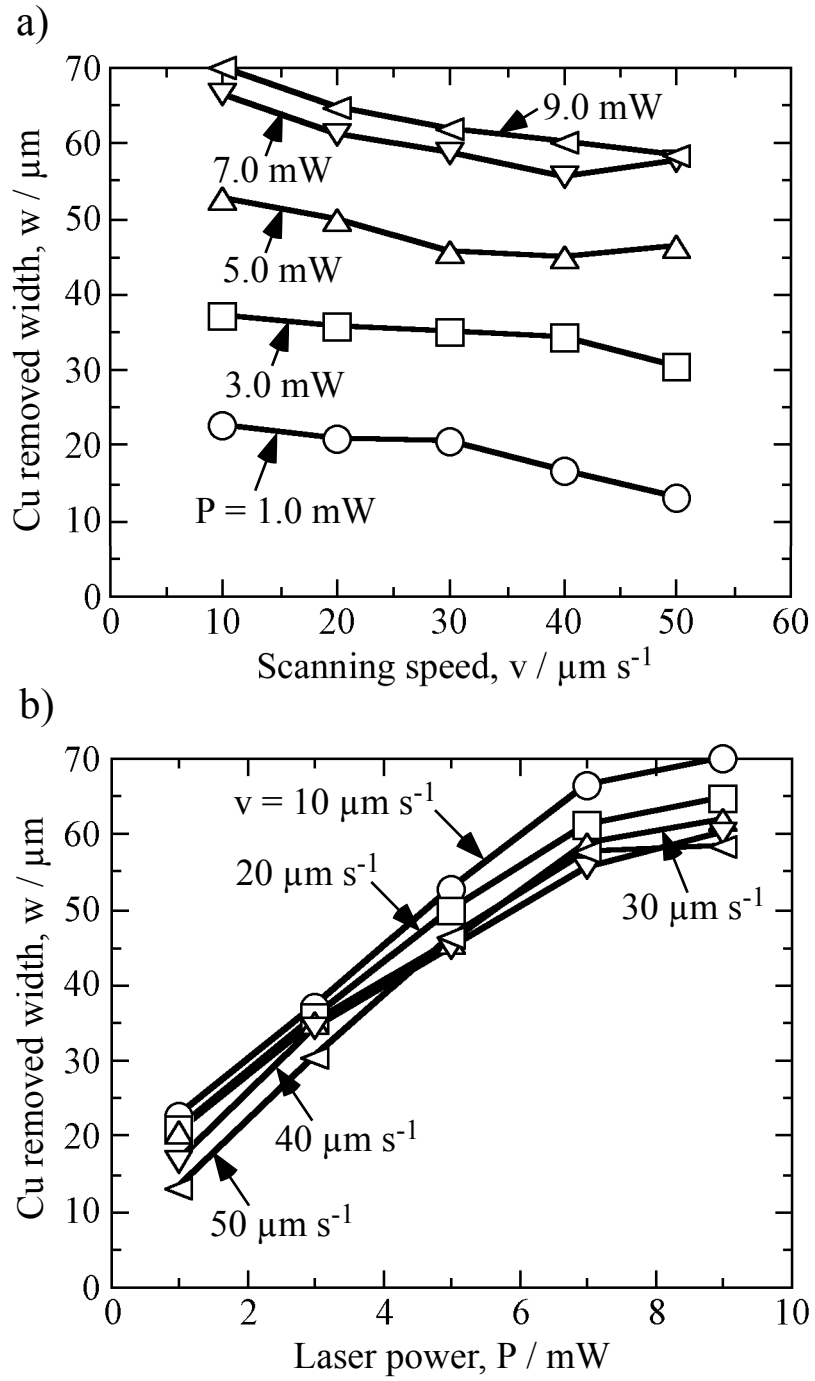
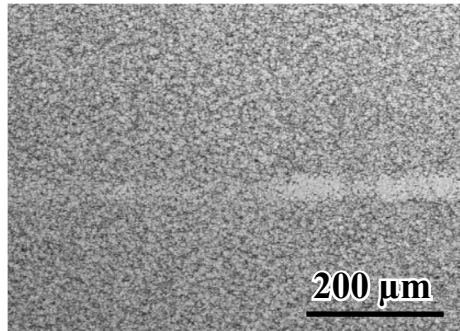


Fig. 5 Effect of a) scanning speed, v , and b) laser power, P , on the width of Cu-removed area by laser irradiation in air.

a) $P = 1.0 \text{ mW}$



b) $P = 5.0 \text{ mW}$

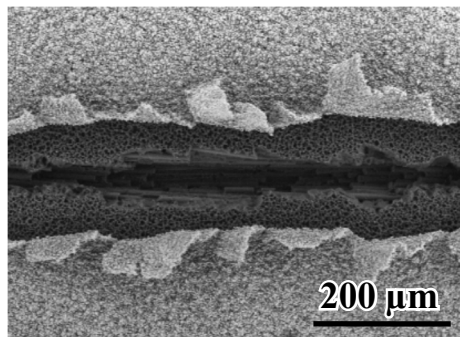


Fig. 6 SEM images of the surface of the specimen after laser irradiation in doubly distilled water at a) $P = 1.0 \text{ mW}$ and b) 5.0 mW . The scanning speed of laser beam was fixed at $v = 10.0 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$.

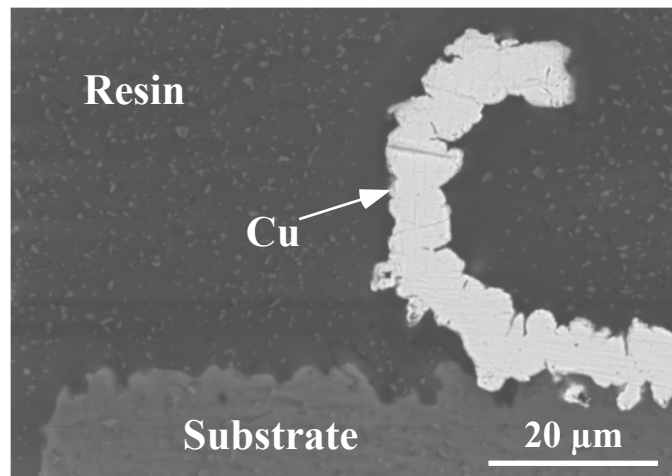


Fig. 7 SEM image of the vertical section of the laser irradiated-specimen in doubly distilled water.

菊地竜也、和智悠太、坂入正敏、高橋英明、飯野潔、片山直樹

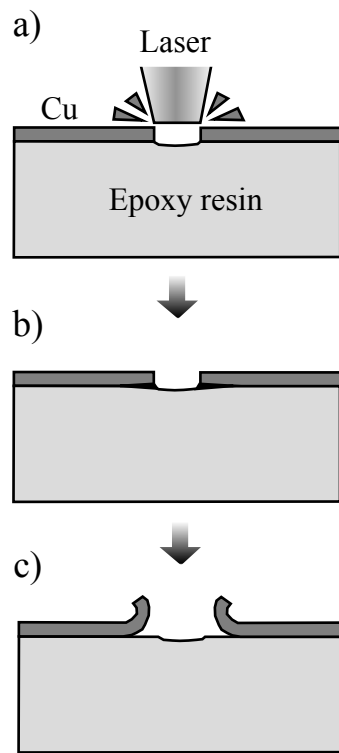


Fig. 8 Schematic model of rolling-up of the Cu layer along the Cu-removed linear area formed by laser irradiation.

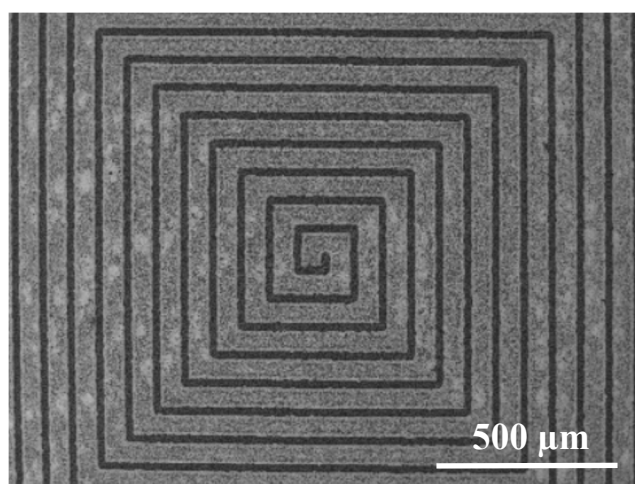


Fig. 9 SEM image of a Cu fine pattern coil fabricated by successive steps of Pd^{2+} containing solution immersion, Cu electroless plating, and laser irradiation. Gray parts represent Cu deposits and black parts are glass fiber-reinforced epoxy resin.

菊地竜也、和智悠太、坂入正敏、高橋英明、飯野潔、片山直樹

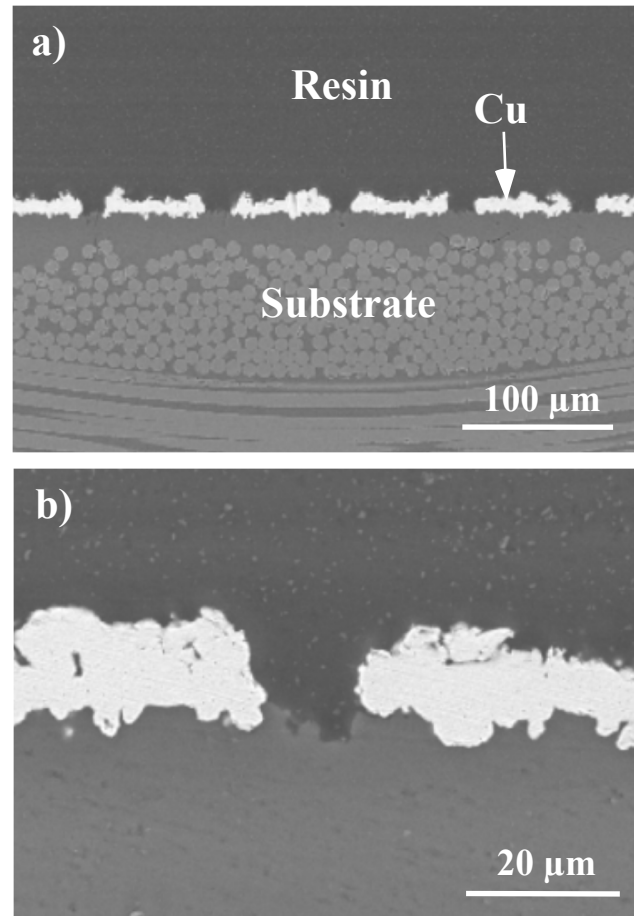


Fig. 10 SEM images of the vertical section of the Cu fine pattern coil at a) low and b) high magnifications.

菊地竜也、和智悠太、坂入正敏、高橋英明、飯野潔、片山直樹